











ELECTROLYTE COMPOSITION FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, SOLID POLYMER ELECTROLYTE, COMPOSITION FOR POLARIZABLE ELECTRODE, POLARIZABLE ELECTRODE, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

Patent number: WO0057439
Publication date: 2000-09-28
Inventor: HATA KIMIYO (JP); SATO TAKAYA (JP)
Applicant: HATA KIMIYO (JP); SATO TAKAYA (JP); NISSHIN SPINNING (JP)
Classification:
- international: H01G9/038; H01G9/058; H01G9/155
- european: C08L75/04; H01B1/12F; H01M4/62B; H01M10/40B
Application number: WO2000JP01732 20000322
Priority number(s): JP19990078085 19990323

Also published as:

	EP1134758
	EP1090939
	WO005679
	US6576372
	US6433996

Cited documents:

	JP1021475
	JP5182512
	JP1104013
	JP6045190
	JP2152196
	more >>

Abstract of WO0057439

An electrolyte composition for electric double layer capacitors mainly consisting of an ion-conductive salt and a polyurethane polymer compound having a high dielectric constant, an ability of dissolving an ion-conductive salt at high concentration therein, and a high surface tackiness owing to the introduction of a substituent of a large dipole moment into a polyurethane molecule, allowing a large area material and a conductive material to be firmly bonded and exhibiting as high an interface impedance as an electrolyte solution does is disclosed. A solid polymer electrolyte composition for polarizable electrodes mainly consisting of a polyurethane polymer compound, a large area material, and a conductive material, a polarizable electrode, and a high-performance electric double layer capacitor comprising them are also disclosed.



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01G 9/038, 9/058, 9/155</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/57439</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01732</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月22日(22.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/78085 1999年3月23日(23.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日清紡績株式会社(NISSHINBO INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 畑紀美代(HATA, Kimiyo)(JP/JP) 佐藤貴哉(SATO, Takaya)(JP/JP) 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 小島隆司, 外(KOJIMA, Takashi et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, SOLID POLYMER ELECTROLYTE, COMPOSITION FOR POLARIZABLE ELECTRODE, POLARIZABLE ELECTRODE, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR</p> <p>(54) 発明の名称 電気二重層キャパシタ用電解質組成物、固体高分子電解質、分極性電極用組成物、及び分極性電極並びに電気二重層キャパシタ</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An electrolyte composition for electric double layer capacitors mainly consisting of an ion-conductive salt and a polyurethane polymer compound having a high dielectric constant, an ability of dissolving an ion-conductive salt at high concentration therein, and a high surface tackiness owing to the introduction of a substituent of a large dipole moment into a polyurethane molecule, allowing a large area material and a conductive material to be firmly bound, and exhibiting as high an interface impedance as an electrolyte solution does is disclosed. A solid polymer electrolyte, a composition for polarizable electrodes mainly consisting of a polyurethane polymer compound, a large area material, and a conductive material, a polarizable electrode, and a high-performance electric double layer capacitor comprising them are also disclosed.</p>		

(57)要約

双極子モーメントの大きな置換基をポリウレタン分子中に導入することにより、高い誘電率とイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を保持しながら、高い粘着性を有し、高面積材料及び導電材が強固に結合し得ると共に、電解質溶液並の界面インピーダンスを得ることが可能なポリウレタン高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、ポリウレタン高分子化合物と高面積材料と導電材とを主成分とする分極性電極用組成物及び分極性電極並びにこれらから構成される高性能な電気二重層キャパシタを提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

電気二重層キャパシタ用電解質組成物、固体高分子電解質、分極性電極用組成物、及び分極性電極並びに電気二重層キャパシタ

5 技術分野

本発明は、各種電子機器のバックアップ用途等に好適に用いられる電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、分極性電極用組成物及び分極性電極、並びにこれらから構成される電気二重層キャパシタに関する。

10

背景技術

現在用いられているコンピュータには、メモリのバックアップ用電源として電気二重層キャパシタ (capacitor) が利用されている。このキャパシタは電極と電解液との界面で形成される電気二重層を利用するものであり、小型かつ大容量で、繰り返し寿命が長いという特徴を有する。

近年、民生用電子機器（例えば携帯電話等の携帯機器）のポータブル化、コードレス化が急速に進むにつれて、電気二重層キャパシタへの要望も高まっている。このような観点から、特に非水系電解液を用いる電気二重層キャパシタは水溶液系のものと比較して高電圧、高エネルギー密度を有するところからその期待は大きく、開発が急がれている。

従来、この分野では二次電池が用いられていた。しかし、機器の小電力化によりバックアップ電流が減少したことやサイクル寿命、使用温度範囲などの点で電気二重層キャパシタの方が優れているため、電気二重層キャパシタが広く用いられるようになってきている。

このような電気二重層キャパシタの構造は、左右一対の集電体上に正負の電極（分極性電極）が設けられたものである。

具体的には、これら正負電極（分極性電極）は、活性炭等の高面積材料に電極の導電性を向上させるための導電材を加えて、バインダーでアルミニウム箔等の集電体上に担持させた構造を備えたものである。

5 この場合、正負電極間には、セパレータが介在されており、通常電極及びセパレータには電解液が含浸されている。

しかしながら、上記従来の電気二重層キャパシタでは、正負電極と電解質（セパレータ）との接着性、粘着性が低く、特にフィルム状の電気二重層キャパシタの場合にはその影響が大きいという問題
10 がある。

即ち、フィルム状電気二重層キャパシタは、上述したように、正極／電解質（セパレータ）／負極の構成をとり、この正極／電解質（セパレータ）／負極のコンポジットを巻き込んで缶に納める円筒状キャパシタと異なり、フィルム状キャパシタでは巻き込み圧がか
15 からないため、正極／電解質間、電解質／負極間に圧力がかからず、正極及び負極と電解質間とが離れやすくなっている。従ってフィルム状電気二重層キャパシタにおいて、正極と負極の間に配される電解質（セパレータ）には、電解質としての役割以外に、正負両極を強固に接着する機能、つまり粘着性、接着性が必要となる。

20 一方、電気二重層キャパシタにおいて、活性炭等の炭素材料のスラリーを金属集電体に担持させるためのバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等が用いられている。中でもポリフッ化ビニリデンは優れた皮膜形成能を有するものである。

25 しかしながら、これらバインダーは、いずれもイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を備えておらず、バインダー自体が高いイオン導電性を備えたものではない。しかも、集電体への強い密着力、低い直流抵抗、及び大きい静電容量を同時に満足し得るものではなかった。

他方、電極／電解質（セパレータ）間の界面抵抗を下げるため、電極バインダーとして、電解質に使用するものと同じポリマーをバインダー樹脂として用いることが望まれる。

この場合においても、電極バインダーには、活性炭等の高面積材料を結合する機能、つまり、粘着性及び接着性が必要となる。

このように、今までに報告されている電気二重層キャパシタ用バインダー樹脂及び固体高分子電解質は、いずれも粘着性及び接着性、その他の性能の点で劣るものであり、更なる改良、改善が望まれている。

発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、双極子モーメントの大きな置換基をポリウレタン分子中に導入することにより、高い誘電率とイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を保持しながら、高い粘着性を有し、高面積材料及び導電材を強固に結合するバインダーとして好適であると共に、電解質溶液並の界面インピーダンスを得ることが可能なポリウレタン高分子化合物（バインダー樹脂）、この高分子化合物とイオン導電性塩とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質、ポリウレタン高分子化合物と高面積材料と導電材とを主成分とする高い接着性及び誘電性等の優れた特性を有する分極性電極用組成物及び分極性電極、並びにこれらから構成される電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、①イオン導電性固体高分子電解質中ではイオン導電性金属塩の濃度がかかなり高く、低誘電率の高分子マトリックス中ではイオンの会合が生じやすく、イオンの会合による導電性の低下現象が見られること、この場合、②高分子中にマトリックスの極性を向上させるために双極子モーメントの大きな置換基を導入すると、イオンの会合が起

こりにくくなり、イオン導電性が向上すること、また、③ポリウレタン化合物は、双極子モーメントの大きな置換基を導入すると、著しく接着性と粘着性が向上することをそれぞれ知見した。

そして、本発明者が、これら知見に基づき更に鋭意検討を進めた結果、過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物が、高い誘電率とイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力と優れた接着性を有しており、高面積材料及び導電材を強固に結合でき、電解質溶液並の界面インピーダンスを得ることができること、このポリウレタン高分子化合物とイオン導電性塩とを主成分とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質が高いイオン導電性と高い粘着性とを有し、優れた電解質としての役割以外に、分極性電極とセパレータとを強固に接着する機能を備えていること、更にポリウレタン高分子化合物と高面積材料と導電材とを主成分とする分極性電極用組成物が高い接着性及び誘電性等の優れた特性を備えており、電気二重層キャパシタの構成材料として最適なものであることを見出し、本発明を完成したものである。

従って、本発明は、

第1に、過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパ

シタ用電解質組成物、

第2に、上記電気二重層キャパシタ用電解質組成物を硬化させてなり、JIS K6854(1994)に準拠した方法での接着強度が0.8kN/m以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質、

第3に、過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物と、高面積材料と、導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極用組成物、

第4に、上記分極性電極用組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする分極性電極、

第5に、一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

第6に、一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材に上記電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、及び

第7に、一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として上記分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして上記電気二重層キ

キャパシタ用固体高分子電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部
10 に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とする。

15 上記ポリウレタン高分子化合物は、(A)成分のイソシアネート化合物と、(B)成分のポリオール化合物と、(C)成分の分子中に1つ以上の水酸基と1つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物とを反応させることにより得られる。

ここで、上記(A)成分のイソシアネート化合物としては、分子
20 中にイソシアネート基を2個以上有するものであれば、脂環族イソシアネート、脂肪族イソシアネート及び芳香族イソシアネートのいずれでもよい。例えばメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、ポリメリックメチレンジフェニルジイソシアネート(ポリメリックMDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、リジンジ
25 イソシアネート(LDI)、水添トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、ビフェニレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルジイソシアネート(TIDI)

、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート (TODI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート (HMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMHDI)、1, 12-ジイソシアネートドデカン (DDI)、ノルボルナンジイソシアネート (NBDI)、2, 4-ビス-(8-イソシアネートオクチル)-1, 3-ジオクチルシクロブタン (OCDI)、2, 2, 4(2, 4, 4)-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI) などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記(B)成分のポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ビス-(β -ヒドロキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3, 9-ビス-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]-ウンデカンなどが挙げられる。

また、ポリオール化合物の中で、多官能性ポリオールとしては、三官能性ポリエチレングリコール、三官能性ポリプロピレングリコール、三官能性(エチレングリコール・プロピレングリコール)ランダム共重合体、二官能性ポリエチレングリコール、二官能性ポリプロピレングリコール、二官能性(エチレングリコール・プロピレングリコール)ランダム共重合体などが挙げられる。更に、四、五

官能性以上の多官能性ポリオールも使用可能である。

高分子ポリオールの場合、重量平均分子量（ M_w ）は好ましくは 200～10000、より好ましくは 500～8000、更に好ましくは 1000～6000 である。高分子ポリオールの重量平均分子
5 子量が小さすぎると得られるポリウレタン高分子化合物の物性が低下する場合があります、一方、大きすぎると高粘度となり、ハンドリングが困難となる場合がある。

また、高分子ポリオールの組成は、ポリエチレングリコール（EO）単位の含有量が 20 モル％以上、好ましくは 30 モル％以上、
10 より好ましくは 50 モル％以上、更に好ましくは 80 モル％以上である。ポリエチレングリコール単位の含有量が少なすぎるとイオン導電性塩の溶解度が低下する場合がある。

本発明においては、上記種々のポリオール化合物の中から 1 種を
15 単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができ、二官能性ポリオールと三官能性ポリオールとを組み合わせる用いることもできる。この場合、二官能性ポリオールと三官能性ポリオールとの混合比は、混合物の分子量にもよるが、重量比で好ましくは 1：25 である。

また、必要に応じて、一価アルコールを反応に用いることができる。
20 一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体などの片末端をメチル基やエチル基で置換し
25 たポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体モノエチルエーテル等も用いることができる。

本発明のポリウレタン高分子化合物は、上記（A）、（B）成分に加えて、（C）成分の双極子モーメントの大きな置換基を有する

アルコール化合物を反応させる。

即ち、電気二重層キャパシタ用電解質中ではイオン導電性金属塩の濃度がかなり高く、低誘電率の高分子マトリックス中ではイオンの会合が生じやすく、イオンの会合による導電性の低下現象が見られる。この場合、マトリックスの極性を向上させるために、双極子モーメントの大きな置換基を導入すると、イオンの会合が起こりにくくなり、導電性が向上する。また、本発明者の検討の結果、驚くべきことに、ポリウレタン化合物の場合、双極子モーメントの大きな置換基を導入すると、著しくポリウレタン化合物の接着性と粘着性が向上することが明らかとなった。従って、ポリウレタンに双極子モーメントの大きな置換基を導入することに意義がある。

この目的のためには、分子中に1つ以上の水酸基と1つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物をイソシアネート化合物と反応させればよい。

ここで、分子中に1つ以上の水酸基と1つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物において、アルコールとしては、炭素数1～10、特に1～5の脂肪族一価アルコール、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール等の芳香族アルコールなどが挙げられる。

一方、双極子モーメントの大きな置換基としては、フェニル基、メチル基又はエチル基に結合した場合の値（グループモーメントの値）が1.0 Debye以上、好ましくは1.0～5.0 Debye、より好ましくは1.2～4.5 Debyeのものが好ましく、具体的には、 $-OCH_3$ 、 $-SCH_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CHO$ 、 $-COCH_3$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ などが挙げられる。この場合、イオン性の置換基よりも中性の置換基が好ましく、特に $-CN$ （シアノ基）が好ましい。

このような（C）成分のアルコール化合物としては、アミノ基を

有するアミノエタノール、プロパノールアミン、エタノールアミン、アセチルエタノールアミン、アミノクロロフェノールや、ヨード基を有するヨードエタノール、ヨードフェノール、ブロモ基を有するブロモエタノール、ブロモプロパノール、ブロモフェノール、クロロ基を有するクロロエタノール、クロロブタノール、クロロフェノール、クロロクレゾール、フルオロ基を有するトリフルオロエタノール、テトラフルオロフェノール、カルボキシル基を有するサリチル酸、ヒドロキシ酪酸、アセチル基を有するアセチルナフトール、N-アセチルエタノールアミン、ニトロ基を有するニトロエタノール、ニトロフェノール、メチルニトロフェノール、シアノ基を有するエチレンシアノヒドリン、ヒドロキシアセトニトリル、シアノフェノール、シアノベンジルアルコールなどが挙げられる。

従って、本発明で用いる(C)成分のアルコール化合物は、上記アルコールの水素原子の一部をシアノ基等の上記双極子モーメントの大きな基によって置換したものが使用される。例えばシアノベンジル基やシアノベンゾイル基、アルキル基にシアノ基が結合した置換基を有するアルコールが好ましい。中でもシアノエチル基($-CH_2CH_2CN$)を有するアルコール(エチレンシアノヒドリン)が好ましい。

本発明において特筆すべき点は、ポリウレタン化合物の中に意図して双極子モーメントの大きな置換基を導入すると、それが無い場合に比べて、樹脂の導電性が大きくなり、かつ導電性とポリウレタン化合物の接着性と粘着性が大きく向上することである。この効果を発現するために必要な物質は、(C)成分の分子中に1つ以上の水酸基と1つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物であるが、このアルコール化合物の配合量が重要である。好ましい配合量は、(A)成分のイソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物、(C)成分の分子中に1つ以上の水酸基と1つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコー

ル化合物とすると、重量比で $[(C) / \{(A) + (B) + (C)\}] = 0.01 \sim 0.4$ の範囲が好ましい。より好ましくは $0.02 \sim 0.2$ 、更に好ましくは $0.02 \sim 0.1$ の範囲である。(C) 成分の量が多いほど樹脂の極性が向上するので、導電性が高くなり、接着性も向上する。

本発明において、(A) 成分のイソシアネート化合物と (B) 成分のポリオール化合物と (C) 成分のアルコール化合物とを反応させる場合、(A) 成分のイソシアネート化合物の $[NCO]$ と (B)、(C) 成分の $[OH]$ との化学量論比が重要である。

即ち、 $[NCO] \geq [OH]$ であること、つまり、 $NCO \text{ index} = [NCO] / [OH]$ が好ましくは 1 以上、より好ましくは $1 \sim 2.3$ 、更に好ましくは $1.01 \sim 1.25$ 、最も好ましくは $1.04 \sim 1.25$ である。 $NCO \text{ index}$ が小さすぎると物理的強度が低下し、硬化までの反応時間が長くなる場合があり、一方、大きすぎると粘弾性がなくなり、固くもろい硬化物となる上に、残存イソシアネート基が空気中の水分と反応し、経時変化を起こす場合がある。

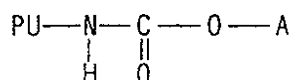
なお、(A) 成分のイソシアネート化合物と、(B) 成分のポリオール化合物と、(C) 成分の分子中に 1 つ以上の水酸基と 1 つ以上の双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物とを反応させる場合、必要に応じてウレタン化触媒、脱泡剤などを常用量添加することができる。

ウレタン化触媒としては、特に制限されないが、例えば 1, 4-ジアザビシクロ $[2.2.2]$ オクタン (DABCO)、トリエチルアミン、テトラメチルブチルアミン等のアミン系触媒、オクチル酸スズ、ジラウリル酸ジブチルスズ等のスズ化合物、又は鉛化合物などの金属触媒が挙げられる。

本発明の高分子化合物は、上記所定量の (A) ~ (C) 成分、必要に応じてウレタン化触媒、脱泡剤などを混合し、反応させること

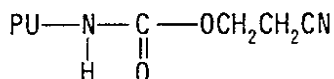
により製造することができる。

本発明のポリウレタン高分子化合物は、上記（Ａ）成分のイソシアネート化合物と（Ｂ）成分のポリオール化合物とを（Ａ）成分を過剰にして反応させることにより得られるポリウレタン化合物中に
 5 残存したイソシアネート基に、上記（Ｃ）成分のアルコール化合物の水酸基が反応してなるものであり、上記双極子モーメントの大きい置換基は、 NHCOO 結合を介して上記ポリウレタン化合物に結合される。即ち、下記式で表すことができる。



10 （但し、PUはポリウレタン化合物を示し、Aは上記双極子モーメントの大きい置換基を有するアルコール残基を示す。）

例えば、（Ｃ）成分のアルコールがエチレンシアノヒドリンの場合は、下記の通りである。



15 本発明のポリウレタン高分子化合物は、双極子モーメントの大きな置換基を有しているため、高い誘電率と高い粘着強度とイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を備えており、電気二重層キャパシタ用バインダー樹脂、電気二重層キャパシタ用電解質等の各種電気化学材料として適したものである。

20 また、本発明のポリウレタン高分子化合物は、イオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を備えている。しかも、分子中に双極子モーメントの大きな置換基を導入しているので、イオン導電性塩を高濃度に溶解させてもイオンの会合が起こりにくく、イオン導電性が低下することがないものである。従って本発明の電気二重層キャパシ
 25 タ用電解質組成物は、上記ポリウレタン高分子化合物とイオン導電性塩とを主成分とする。

この場合、イオン導電性塩としては、通常の電気化学素子用に用

いられているものであれば特に制限なく使用することができるが、特に一般式： $R^1R^2R^3R^4N^+$ 又は $R^1R^2R^3R^4P^+$ （式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基である）等て示される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^+ 、
5 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （Phはフェニル基を示す）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、
10 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

15 上記イオン導電性塩の配合量は、使用するイオン導電性塩の種類、高分子化合物の分子量などにより異なり、一概には規定できないが、通常、ポリウレタン高分子化合物100重量部に対してイオン導電性塩を5～1000重量部、好ましくは10～500重量部、より好ましくは10～100重量部、更に好ましくは10～50重量部である。イオン導電性塩の配合量が少なすぎると、イオン導電体濃度が希薄となり、そのため導電性が事実上低すぎる結果となる場合がある。一方、多すぎると、多くの場合高分子マトリックスのイオン導電性塩に対する溶解能力を超えてしまい、塩類の析出が生じる場合がある。

25 なお、本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物には、上記ポリウレタン高分子化合物及びイオン導電性塩以外にも、イオン導電性塩を溶解することができる溶媒を添加することができる。

このような溶媒としては、例えばジブチルエーテル、1，2-ジメトキシエタン、1，2-エトキシメトキシエタン、メチルジグラ

イム、メチルトリグリイム、メチルテトラグリイム、エチルグリイム、エチルジグリイム、ブチルジグリイム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトールなど）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノンなど）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネートなど）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなど）等が挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で又は2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも特に非水溶媒であるプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶剤が好ましい。

上記溶媒の添加量は、電気二重層キャパシタ用電解質組成物全体の重量に対して好ましくは1～90重量%、より好ましくは25～75重量%である。溶媒の添加量が多すぎるとポリウレタン高分子化合物の有する接着性が阻害される場合がある。

また、本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を調製する際に、薄膜作成のための粘度低下を目的として、希釈用の溶剤を使用してもよい。この溶剤の条件としては、第一にイソシアネート化合物と反応しないこと、第二にイソシアネート化合物とポリオール化合物を溶解するということ、第三に沸点120℃以下の比較的低温沸点溶剤であること、が挙げられるが、これらの条件を満たす溶剤

であれば、特に制限なく用いることができる。例えばテトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどを用いることができる。

5 本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、高い接着強度と共に、高いイオン導電性を備えている。例えば、ポリウレタン高分子化合物100重量部に対してイオン導電性塩5～1000重量部を含む電気二重層キャパシタ用電解質組成物をステンレス板にキャストした後、別のステンレス板を重ね合わせてサンドイッチ構造にし、80℃で4時間放置して硬化させたものの導電性を測定した場合、複素導電率測定で $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 程度の高い導電性を有
10 することが認められる。

なお、電気二重層キャパシタ用固電解質組成物を薄膜化（キャスト）する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケーションロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布することができる。

また、本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物は、好ましくは室温～120℃で0～7時間、より好ましくは60～100℃
20 で1～4時間加熱することにより、硬化して弾力性を有する電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（セパレータ）となる。

本発明の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質は、高いイオン導電性を有しており、電解質としての優れた役割を果たす以外にも、高い接着力を有しており、この固体高分子電解質を一对の分極性電極の間に介在させて両分極性電極を強固に接着する機能を果た
25 し得るものである。

この場合、本発明の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質は、JIS K6854（1994）に準拠した接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づく方法で測定した場合の接着強度が好まし

くは 0.8 kN/m 以上、より好ましくは 1 kN/m 以上、更に好ましくは 1.5 kN/m 以上の高い接着力を示すものである。

次に、本発明の分極性電極用組成物は、ポリウレタン高分子化合物と、高面積材料と、導電材とを主成分とする。

5 ここで、ポリウレタン高分子化合物としては、上記電気二重層キャパシタ用電解質組成物のポリウレタン高分子化合物と同じものを用いることができる。

10 上記高面積材料としては、比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の炭素材料が好適に用いられる。比表面積及び平均粒子径が上記範囲を外れると静電容量が大きく、かつ低抵抗の電気二重層キャパシタを得ることができなくなる場合がある。

15 このような高面積材料としては、特に炭素材料を水蒸気賦活処理法、熔融 KOH 賦活処理法等により賦活化した活性炭素が好適である。活性炭素としては、例えば、やしがら系活性炭、フェノール系活性炭、石油コークス系活性炭、ポリアセンなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、大きな静電容量を実現する上でフェノール系活性炭、石油
20 コークス系活性炭、ポリアセンが好ましい。

25 上記高面積材料の配合量は、ポリウレタン高分子化合物 100 重量部に対して $1000 \sim 2500$ 重量部、好ましくは $1500 \sim 2000$ 重量部である。高面積材料の添加量が多すぎると分極性電極用組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の電気容量が低くなる場合がある。

30 上記導電材としては、組成物に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、天然黒鉛、人造黒鉛、

金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等の金属粉末などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均
5 粒径は10～100nm、好ましくは20～40nmである。

上記導電材の配合量は、ポリウレタン高分子化合物100重量部に対して50～500重量部、好ましくは100～300重量部である。導電材の配合量が多すぎると高面積材料の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果
10 が不十分となる場合がある。

本発明の分極性電極用組成物には、上記ポリウレタン高分子化合物、高面積材料、及び導電材以外にも、希釈溶剤を添加することができる。この希釈溶剤としては、例えばアセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン
15 、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釈溶剤の添加量は分極性電極用組成物全体の100重量部に対して80～150重量部であることが好ましい。

次に、本発明の分極性電極は、上記分極性電極用組成物を集電体上に塗布してなるものである。

20 上記集電体は金属製であることが好ましい。金属製集電体としてはアルミニウム、ステンレス鋼が耐食性が高く好適である。特にアルミニウムは軽く、電気抵抗も低いので好ましい。

集電体の形状は、箔状、エキスパンドメタル状、繊維焼結体シート状、板状金属発泡体等いずれの形状でも構わない。特に20～1
25 00μmの箔状のものが巻回又は積層するのが容易で、しかも比較的安価である点で好ましい。なお、金属箔を集電体に用いる場合、その表面を化学的、電気化学的又は物理的方法により粗面化すると分極性電極と金属集電体との密着性が向上し、かつ抵抗も低くできるので好ましい。

また、本発明の分極性電極は、分極性電極用組成物を集電体上に、例えばアプリータロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布することにより形成することができる。その後、60～100℃で1～6時間放置し、半固体状態の本発明の分極性電極が得られる。

この場合、本発明の分極性電極は、JIS K6854(1994)に準拠した方法での接着強度が0.8kN/m以上、より好ましくは1kN/m以上、更に好ましくは1.5kN/m以上の高い接着力を示すものである。

次に、本発明の電気二重層キャパシタは、一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなるものである。上記一对の分極性電極としては、上記本発明の分極性電極を用いると共に、これら一对の分極性電極は同一構成のものを用いることが好ましい。

上記セパレータとしては、第1に、セパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなるセパレータを用いる。このセパレータ基材は、電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として普通に用いられているものを使用することができる。

このようなセパレータ基材としては、例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、及びこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

上記イオン導電性塩及びこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物で例示しているイオン導電性塩及びこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒と同様のものを用いることができる。また、イオ

ン導電性塩含有溶液中のイオン導電性塩濃度は0.5～2.5モル／リであることが好ましい。

このイオン導電性塩含有溶液をセパレータ基材に含浸させてなるセパレータを一对の本発明分極性電極の間に介在させ、所定の圧力をかけることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

また、セパレータとして、第2に、上記本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をセパレータ基材に塗布又は含浸させてなるセパレータを用いる。このセパレータ基材は上記の通りである。

具体的には、本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をセパレータ基材に塗布させてなるセパレータ、又はセパレータの孔中に組成物を含浸させてなるセパレータを用いることができる。これらセパレータを一对の本発明分極性電極の間に介在させて、所定の圧力をかけた後、60～100℃で1～8時間放置し、硬化させることにより、電気二重層キャパシタが得られる。

なお、電気二重層キャパシタ用電解質組成物とイオン導電性塩を溶解することができる溶媒とを混合したゲル状のセパレータを使用することもできる。このイオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、上記電気二重層キャパシタ用電解質組成物で例示している溶媒と同様のものを用いることができる。

更に、セパレータとして、第3に、上記本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を硬化させてなる電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質を用いる。この場合、本発明の分極性電極表面上に本発明の電気二重層キャパシタ用電解質組成物をアプリケーションロール等のローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて、均一な厚みに塗布し、ドクターナイフアプリケーションターを用いてキャストする。

次に、このキャストした側に別の同一構成の分極性電極を重ねて、所定の厚みとなるように圧力をかけた後、60～100℃で1～

8時間放置し、硬化させることにより、電気二重層キャパシタが得られる。なお、電気二重層キャパシタ用電解質組成物とイオン導電性塩を溶解することができる溶媒とを混合したゲル状のセパレータを使用することもできる。この溶媒は、上記と同じである。

5 このように本発明の電気二重層キャパシタを構成する分極性電極のバインダー樹脂として、本発明ポリウレタン高分子化合物からなるバインダー樹脂を用いることにより、粉体状の高面積材料及び導電材を強固に結合させることができる。また、分極性電極の間に介在させるセパレータとして、本発明の電気二重層キャパシタ用電解
10 質組成物及び固体高分子電解質（セパレータ）を用いる場合、分極性電極とセパレータとが強固に結合し得、しかもバインダー樹脂とセパレータ（固体高分子電解質）とが共通する組成を有している
15 ので分極性電極／固体高分子電解質間の界面抵抗を下げることもでき、優れた性能を有する高品質な電気二重層キャパシタが得られるものである。

次に、本発明の電気二重層キャパシタの作成方法の一例について具体的に説明する。

（１）（Ａ）成分のイソシアネート化合物と（Ｂ）成分のポリオール化合物と（Ｃ）成分の分子中に１つ以上の水酸基と１つ以上の双
20 極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物を混合し、良く攪拌した後、減圧して脱泡した（以下、Ⅰ液という）。

（２）上記Ⅰ液に、ポリウレタン成分／非水溶媒＝１／１（重量比）となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート
25 （ C_2H_5 ）₄NBF₄を１モル／Ｌ溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを添加し、混合した（以下、Ⅱ液という）。

（３）上記Ⅰ液に活性炭とカーボンブラックを重量比で１８：２となるように混合した粉体を、重量比でⅠ液：混合粉体＝１：２０の割合で混合した（以下、分極性電極用組成物という）。

（４）アルミニウム集電体の上にドクターナイフアプplierを

用いて、分極性電極用組成物をキャストした後、80℃で2時間放置し、半固体状態の分極性電極が得られる。

(5) セパレータ基材に上記II液を塗布又は含浸させて、上記(4)で得られた一対の分極性電極の間に介在させて圧力をかけ、80℃で6時間放置することにより、電気二重層キャパシタが得られる。

このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／セパレータ／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、分極性電極とセパレータとが強く結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

なお、本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、フィルム状のものが好適であるが、これに制限されるものではなく、一対の長尺状の電極体を長尺状のセパレータを介して巻回して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させて有底円筒型のケースに收容してなる円筒型、及び矩形の電極体を正極体及び負極体としてセパレータを介して複数交互に積層して素子を形成し、該素子に非水系電解液を含浸させて有底角型ケースに收容してなる角型など種々の形状のものをを用いることができる。

本発明の電気二重層キャパシタは、小型化が可能で、高電気容量を有し、長寿命であるため、パソコンや携帯端末等のメモリーバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、下記例において部は重量部を示す。

〔実施例1〕 電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び電気

二重層キャパシタ用固体高分子電解質

三官能性（エチレングリコール・プロピレングリコール）ランダム共重合体 サンニックスFA-103（EO/PO=8/2、重量平均分子量（Mw）=3282、三洋化成工業（株）製）6.5
5 6部と、二官能性ポリオール（1,4-ブタンジオール0.27部と、双極子モーメントの大きなアルコール化合物としてエチレンシアノヒドリン1.00部とを混合した。その後、ポリメリックMDI（MR-200、NPU社製）3.66部を加えて攪拌、真空脱泡し、触媒NC-IM（三共エアプロダクツ（株）製）0.02部
10 と脱泡剤（ビックケミー・ジャパン（株）製）0.01部を加え、ポリウレタン高分子化合物を作成した（以下、I液という）。

得られたポリウレタン高分子化合物に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート〔 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 〕重量+ポリウレタン高分子化合物重量=1kgとなるように適量のテトラヒドロフランに溶解させた $(C_2H_5)_4NBF_4$ を3.19部加えた。
15 この溶液を減圧下に放置し、テトラヒドロフランを蒸発させ、ポリウレタン高分子化合物・支持電解質複合体を作成した（以下、II液という）。

このII液をドクターナイフアプリーケーターを用いてキャストし
20 、80℃で6時間放置することにより、電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（複合体硬化物）を作成した。

得られた複合体硬化物は、赤外吸収スペクトルにてウレタン結合R-O-CO-N-の吸収1740～1690 cm^{-1} 、シアノ基の吸収2230～2130 cm^{-1} が確認され、上記ポリオール化合物及びイソシアネート化合物から得られるポリウレタン化合物中
25 に-CH₂CH₂CN基がNHCOO結合を介して結合していることが確認された。また、溶媒に溶解しないことより、三次元架橋体であることが判明した。

得られた複合体硬化物について、下記方法により導電性及び接着

強度を測定した。また、複合体硬化物を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表2に示す。

導電性

導電性を測定する際には、200 μ mのフィルム状とした複合体硬化物を2枚の銅板の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で測定を行った。

接着強度

JIS K 6854の接着剤の剥離接着強さ試験方法の規格に基づき評価した。具体的には、研磨紙にて表面処理した厚さ0.6 mm、横幅25.5 \pm 0.2 mm、長さ300 mmの銅板を被着材として用いた。この被着材の被着剤層として電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布し、80℃で6時間放置し、硬化接着させてT型剥離試験片とした。この試験片の両端を固定可能な試験機の把持具に取り付け、測定を行った。クロスヘッドの移動速度は100 \pm 10 mm/minとし、接着部分の残りが約10 mmになるまで続けた。測定結果は最適直線法で処理し、得られた剥離荷重から剥離接着強さをJIS Z 8401に従って求めた。

[実施例2]

実施例1において、エチレンシアノヒドリンを0.57部とし、
[NCO] / [OH] \geq 1に保つためにポリメリックMDI (MR-200, NPU社製)を2.81部とした以外は、実施例1と同様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質(複合体硬化物)を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例1と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表2に示す。

[実施例 3]

実施例 1 において、エチレンシアノヒドリンを 0.29 部とし、
[NCO] / [OH] \geq 1 に保つためにポリメリック MDI (MR
- 200, NPU 社製) を 2.25 部とした以外は、実施例 1 と同
様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (複合体硬化
物) を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレ
タン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法によ
り、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100
℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表
2 に示す。

[実施例 4]

実施例 1 において、エチレンシアノヒドリンの代わりにシアノフ
エノール 1.69 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電気
二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (複合体硬化物) を作成した
。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレ
タン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法によ
り、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100
℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表
2 に示す。

[実施例 5]

実施例 1 において、エチレンシアノヒドリンの代わりに 2-クロ
ロエタノール 1.13 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で
電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (複合体硬化物) を作成
した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレ

タン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 2 に示す。

[実施例 6]

実施例 1 において、三官能性（エチレングリコール・プロピレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 の代わりに（エチレングリコール・プロピレングリコール）ランダム共重合体 ユニループ 50TG-32U（EO/PO = 5/5, Mw = 2468, 日本油脂（株）製）4.94 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（複合体硬化物）を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 2 に示す。

[実施例 7]

実施例 1 において、二官能性ポリオール of 1,4-ブタンジオールの代わりにポリエチレングリコール 400 を 1.2 部用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（複合体硬化物）を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表

2 に示す。

[実施例 8] 非水溶媒を含有する電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質

5 三官能性（エチレングリコール・プロピレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス F A - 1 0 3（E O / P O = 8 / 2, M w = 3 2 8 2, 三洋化成工業（株）製） 6 . 5 6 部と、二官能性ポリオール の 1, 4 - ブタンジオール 0 . 2 7 部と、双極子モーメントの大きなアルコール化合物としてエチレンシアノヒドリン 1 . 0
10 0 部とを混合した。次いで、この混合物にポリメリック M D I（M R - 2 0 0, N P U 社製） 3 . 6 6 部を加えて攪拌、真空脱泡した後、触媒 N C - I M（三共エアプロダクツ（株）製） 0 . 0 2 部と脱泡剤（ビックケミー・ジャパン（株）製） 0 . 0 1 部を加え、ポリウレタン高分子化合物を作成した（以下、I 液という）。

15 得られたポリウレタン高分子化合物を、ポリウレタン成分 / 非水溶媒 = 1 / 1（重量比）となるようにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（ C_2H_5 ）₄NBF₄を 1 モル / L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネート 1 1 . 4 9 部に溶解して、ポリウレタン高分子化合物・支持電解質複合体（電気二重層キャパシタ
20 用電解質組成物）を作成した（以下、I I 液という）。

この I I 液（組成物）をドクターナイフアプリーケーターを用いてキャストし、80℃で6時間放置することにより、電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質（複合体硬化物）を作成した。

25 得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。結果を表 2 に示す。

[実施例 9]

実施例 8 において、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボ

レート $(C_2H_5)_4NBF_4$ を 1 モル / L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを 34.47 部とし、ポリウレタン成分 / 非水溶媒 = 1 / 3 (重量比) になるようにした以外は、実施例 8 と同様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (複合体硬化物) を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合とシアノ基の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。結果を表 2 に示す。

[比較例 1]

実施例 1 において、エチレンシアノヒドリンの代わりに双極子モーメントの大きな置換基が存在しない一官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル ユニオックス M-400 (重量平均分子量 (Mw) = 400, 日本油脂 (株) 製) 5.61 部を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質 (複合体硬化物) を作成した。

得られた複合体硬化物は三次元架橋体であり、分析の結果、ウレタン結合の存在が確認された。

得られた複合体硬化物について、上記実施例 1 と同様の方法により、導電性及び接着強度を測定した。また、複合体硬化物を 100℃ に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表 2 に示す。

更に、得られた組成物を 80℃ で 6 時間放置することにより、電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質を作成した。

[比較例 2]

ポリエチレングリコール 2000 10.00 部にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート $[(C_2H_5)_4NBF_4]$ 2.77 部を適当量のテトラヒドロフランを用いて溶解し、全重量 1 kg 当たり $(C_2H_5)_4NBF_4$ が 1 モルになるように調製し、ド

クターナイフアプリケーションャターを用いてキャストし、圧力をかけながら60℃オーブンに1時間放置し、テトラヒドロフランを蒸発させて導電性固体高分子電解質（電気二重層キャパシタ用固体電解質）を得た。

5 得られた固体高分子電解質について、上記実施例1と同様の方法により、導電性、接着強度、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表2に示す。

表 1

		(A)成分		(B)成分	(C)成分	配合比 * 1	NCOindex * 2
		三官能性ポリオール(g)	二官能性ポリオール(g)	多官能性イソシアネート(g)	双極子モーメントの大きなアルコール化合物(g)		
実施例	1	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	エチレンシアノヒドリン (1.00)	0.087	1.04
	2	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (2.81)	エチレンシアノヒドリン (0.57)	0.056	1.04
	3	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (2.25)	エチレンシアノヒドリン (0.29)	0.031	1.04
	4	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	シアノフェノール (1.69)	0.14	1.04
	5	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	2-クロロエタノール (1.13)	0.098	1.04
	6	50TG-32U (4.94)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	エチレンシアノヒドリン (1.00)	0.101	1.04
	7	FA-103 (6.56)	PEG400 (1.2)	MR-200 (3.66)	エチレンシアノヒドリン (1.00)	0.081	1.04
	8	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	エチレンシアノヒドリン (1.00)	0.087	1.04
	9	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	エチレンシアノヒドリン (1.00)	0.087	1.04
比較例	1	FA-103 (6.56)	1, 4-ブタンジオール (0.27)	MR-200 (3.66)	M-400 (5.61)	0.028	1.04
	2	ポリエチレングリコール2000 (10.0)				—	—

10 * 1 : 配合比 [(C) / { (A) + (B) + (C) }]

* 2 : $\text{NCO index} = [\text{NCO}] / [\text{OH}]$

FA-103 :

三官能性 (エチレングリコール・プロピレングリコール)

ランダム共重合体, サンニックス FA-103

5 (EO/PO = 8/2, 重量平均分子量 (Mw) = 3282,
三洋化成工業 (株) 製)

50TG-32U :

(エチレングリコール・プロピレングリコール) ランダム

共重合体, ユニループ 50TG-32U (EO/PO = 5/5,

10 重量平均分子量 (Mw) = 2468, 日本油脂 (株) 製)

二官能性ポリオール : 1, 4-ブタンジオール

PEG 400 : ポリエチレングリコール 400

MR-200 : ポリメリック MD (NPU 社製)

M-400 :

15 一官能性ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル,

ユニオックス M-400 (重量平均分子量 (Mw) = 400,

日本油脂 (株) 製)

表 2

	導電性 (S/cm)	接着強度 (kN/m)	蒸発に伴う重量減少 (%)
実施例1	4.70×10^{-4}	2.59	0.1以下
実施例2	4.20×10^{-4}	2.31	0.1以下
実施例3	3.90×10^{-4}	2.08	0.1以下
実施例4	3.50×10^{-4}	1.66	0.1以下
実施例5	3.00×10^{-4}	1.59	0.1以下
実施例6	4.50×10^{-4}	2.49	0.1以下
実施例7	4.30×10^{-4}	2.39	0.1以下
実施例8	1.80×10^{-3}	1.00	—
実施例9	3.60×10^{-3}	0.82	—
比較例1	4.50×10^{-5}	0.77	0.1以下
比較例2	2.40×10^{-5}	0.01以下	0.1以下

本発明によれば、高い誘電率とイオン導電性塩を高濃度に溶解する能力を保持しながら、高い接着性を有し、電解質溶液並の界面インピーダンスを得ることが可能なポリウレタン高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とする高いイオン導電性と高い接着力を有する電気二重層キャパシタ用電解質組成物及び固体高分子電解質が得られる。

[実施例 10] 分極性電極用組成物及び分極性電極

高面積材料としてフェノール由来活性炭（関西熱化学（株）製、比表面積 $1860 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $16 \mu\text{m}$ ）と、導電材としてカーボンプラック（平均粒径 20 nm ）とを活性炭：カーボンプラック = 18 : 2（重量比）で添加、混合した。

得られた混合粉体と実施例 1 の I 液とアセトニトリルとを、重量比で混合粉体：I 液：アセトニトリル = 20 : 1 : 30 となるように混合して分極性電極用組成物を作成した。

得られた分極性電極用組成物をドクターナイフアプリケーションを用いてアルミニウム集電体上にキャストした後、 80°C で 2 時間放

置し、アセトニトリルを蒸発させて半固体状態の分極性電極を作成した。

〔実施例 1 1〕 電気二重層キャパシタ (1)

実施例 1 0 で得られた一対の分極性電極の間に、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート〔 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 〕を 1
5 モル/L 溶解させた非水溶媒プロピレンカーボネートを含浸させたセパレータ基材 (PTFE 多孔体フィルム) を介在させて、圧力をかけることによりフィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集
10 電体/分極性電極/セパレータ/分極性電極/アルミニウム集電体〕という構成をとり、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 1 2〕 電気二重層キャパシタ (2)

実施例 1 の I I 液をセパレータ基材 (PTFE 多孔体フィルム)
15 に塗布又は含浸させてセパレータとした。

このセパレータを実施例 1 0 で作成した一対の分極性電極の間に介在させて、圧力をかけた後、約 80℃ で 6 時間放置し硬化させた。これにより、実施例 1 0 の一対の分極性電極の間にセパレータを介して配置した実施例 1 の I I 液が熱重合してフィルム状電気二重
20 層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体/分極性電極/セパレータ/分極性電極/アルミニウム集電体〕という構成をとり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

25 〔実施例 1 3〕 電気二重層キャパシタ (3)

実施例 1 0 で作成した一対の分極性電極と I I 液として実施例 8 の I I 液を使用した以外は実施例 1 2 と同様にしてフィルム状電気二重層キャパシタを作成した。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集

電体／分極性電極／セパレータ／分極性電極／アルミニウム集電体）という構成をとり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 14〕 電気二重層キャパシタ（4）

5 実施例 10 で得られた分極性電極の表面に実施例 1 の I I 液をやや過剰気味に配置し、この上に別の同一構成の分極性電極を対向するように重ね合わせて、2 枚の分極性電極間のギャップが $25\ \mu\text{m}$ となるように圧力をかけた後、約 80°C で 6 時間放置して硬化させた。

10 これにより、実施例 10 の一対の分極性電極の間に配置した実施例 1 の I I 液が熱重合して固体高分子電解質層が形成され、フィルム状電気二重層キャパシタが得られた。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／固体高分子電解質層／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電極とセパレータとが強固に結合し、充放電可能であり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

〔実施例 15〕 電気二重層キャパシタ（5）

20 実施例 10 で作成した一対の分極性電極と I I 液として実施例 8 の I I 液を使用した以外は実施例 14 と同様にしてフィルム状電気二重層キャパシタを作成した。

得られたフィルム状電気二重層キャパシタは、〔アルミニウム集電体／分極性電極／固体高分子電解質層／分極性電極／アルミニウム集電体〕という構成をとり、電気二重層キャパシタとして有効に機能することが認められる。

本発明によれば、ポリウレタン高分子化合物と高面積材料と導電材とを主成分とする高い接着性を有し、高面積材料等を強固に結合することができる優れた特性を有する分極性電極用組成物及び分極

性電極、並びにこれから構成される電気二重層キャパシタは、高いイオン導電性と高誘電率を有すると共に、一对の分極性電極とセパレータ（電解質）とが強固に接着し得、電気二重層キャパシタとして最適なものである。

請求の範囲

1. 過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物と、イオン導電性塩とを主成分とすることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電解質組成物。

2. 請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を硬化させてなり、JIS K 6854 (1994)に準拠した方法での接着強度が0.8 kN/m以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質。

3. 過剰のイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させることにより得られるポリウレタン化合物中の残存イソシアネート基の一部又は全部に双極子モーメントの大きな置換基を有するアルコール化合物の水酸基を反応させることにより得られ、上記ポリウレタン化合物にNHCOO結合を介して上記双極子モーメントの大きな置換基が結合してなるポリウレタン高分子化合物と、高面積材料と、導電材とを主成分とすることを特徴とする分極性電極用組成物。

4. 請求の範囲第3項記載の分極性電極用組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする分極性電極。

5. JIS K 6854 (1994)に準拠した方法での接着強度が0.8 kN/m以上である請求の範囲第4項記載の分極性電極。

6. 一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として請求の範囲第4項又は第5項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとしてセパレータ基材にイオン導電性塩含有溶液を含浸させてなる

セパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

7. 一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として請求の範囲第4項又は第5項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータ
5 としてセパレータ基材に請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ用電解質組成物を塗布又は含浸させてなるセパレータを用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

8. 一对の分極性電極の間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記一对の分極性電極として請求の範囲第
10 4項又は第5項記載の分極性電極を用いると共に、上記セパレータとして請求の範囲第2項記載の電気二重層キャパシタ用固体高分子電解質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-214753, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-8
A	JP, 5-182512, A (Imperial Chem. Ind. PLC <ICI>), 23 July, 1993 (23.07.93), Par. Nos. [0035] to [0037] & EP, 492858, A2 page 4, lines 28 to 36	1-8
A	JP, 11-40132, A (SHOWA DENKO K.K.), 12 February, 1999 (12.02.99), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 6-45190, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 18 February, 1994 (18.02.94), Claims & US, 5538811, A	1-8
A	JP, 2-152196, A (Osaka Prefecture), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims; page 4, upper left column, lines 12 to 17	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report
11 July, 2000 (11.07.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, 5069815, A Column 4, lines 14 to 20	
A	JP, 9-309173, A (SHOWA DENKO K.K.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims & WO, 9735351, A	1-8
A	JP, 8-64028, A (Sumitomo Seika Chemicals Company, Limited.), 08 March, 1996 (08.03.96), Claims (Family: none)	1-8
A	JP, 2-138364, A (Japan Cartridge Co., Ltd.), 28 May, 1990 (28.05.90), Claims (Family: none)	1-8
PA	JP, 11-204116, A (Sharp Corporation), 30 July, 1999 (30.07.99), Par. Nos. [0021] to [0032] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G9/038, 9/058, 9/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 10-214753, A (日立マクセル株式会社), 11.8月. 1998 (11.08.98), 【0005】 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 5-182512, A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー), 23.7月. 1993 (23.07.93), 【0035】 - 【0037】 & EP, 492858, A2, 第4頁第28-36行	1-8
A	J P, 11-40132, A (昭和電工株式会社), 12.2月. 1999 (12.02.99), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.00

国際調査報告の発送日

11.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

桑原 清



5 R

9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3520

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-45190, A (松下電器産業株式会社), 18.2月.94 (18.02.94), 特許請求の範囲&US, 5538811, A	1-8
A	J P, 2-152196, A (大阪府), 12.6月.1990 (12.06.90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第12-17行&US, 5069815, A, 第4欄第14-20行	1-8
A	J P, 9-309173, A (昭和電工株式会社), 2.12月.1997 (02.12.97), 特許請求の範囲&WO, 9735351, A	1-8
A	J P, 8-64028, A (住友精化株式会社), 8.3月.1996 (08.03.96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
A	J P, 2-138364, A (日本カートリッジ株式会社), 28.5月.1990 (28.05.90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
PA	J P, 11-204116, A (シャープ株式会社), 30.7月.1999 (30.07.99), 【0021】-【0032】 (ファミリーなし)	1-8